

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-229060

(43)Date of publication of application : 07.09.1993

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
H05K 3/38

(21)Application number : 04-036868

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC WORKS
LTD

(22)Date of filing : 25.02.1992

(72)Inventor : HIBINO AKINORI
SAWA YOSHIHIDE
TAKANO HIDEKAZU
YOSHIMITSU TOKIO

(54) MANUFACTURE OF COPPER CLAD LAMINATED PLATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the adhesive power of an adhesive for copper foil and a base material impregnated with resin to a high level.

CONSTITUTION: A process to add hydroxyl to the surface of copper foil is performed. A copper clad laminated plate is manufactured by stacking the base material impregnated with resin over the copper foil through a coupling agent in a laminated fashion and forming the stacked materials. Thus it is possible to enhance the binding power between the surface of the copper foil and the coupling agent through the chemical binding of hydroxyl to the coupling agent and improve the adhesive properties of the resin of the impregnated base material with the copper foil due to the coupling agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-229060

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 15/08	J	7148-4F		
H 0 5 K 3/38	B	7011-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-36868	(71)出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22)出願日	平成4年(1992)2月25日	(72)発明者	日比野 明憲 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	澤 佳秀 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(72)発明者	高野 秀和 大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内
		(74)代理人	弁理士 石田 長七 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅張り積層板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 銅箔と樹脂含浸基材の樹脂との接着性を高いレベルにまで高める

【構成】 銅箔の表面に水酸基を付与する処理をおこなう。カップリング剤を介して樹脂含浸基材とこの銅箔とを重ねて積層成形することによって銅張り積層板を製造する。水酸基とカップリング剤との化学結合によって銅箔の表面とカップリング剤との結合力を高め、カップリング剤による銅箔と樹脂含浸基材の樹脂との接着性向上の効果を高く得る

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅箔の表面に水酸基を付与する処理をおこない、カップリング剤を介して樹脂含浸基材と銅箔とを重ねて積層成形することを特徴とする銅張り積層板の製造方法。

【請求項2】 金属アルコラートで処理して銅箔の表面に水酸基を付与することを特徴とする請求項1に記載の銅張り積層板の製造方法。

【請求項3】 アルカリで処理して銅箔の表面に水酸基を付与することを特徴とする請求項1に記載の銅張り積層板の製造方法

【請求項4】 カップリング剤がシラン系カップリング剤であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の銅張り積層板の製造方法。

【請求項5】 銅箔の表面に水酸基を付与する処理をおこなった後、銅箔の表面にカップリング剤を塗布し、この銅箔を樹脂含浸基材と重ねて積層成形するようにしたことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の銅張り積層板の製造方法。

【請求項6】 水酸基を付与する処理をおこなった銅箔とカップリング剤で処理した樹脂含浸基材とを重ねて積層成形するようにしたことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の銅張り積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板等に加工して用いられる銅張り積層板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板等に加工される銅張り積層板の製造に用いられる銅箔は、樹脂含浸基材との接着強度を向上させるために各種の処理がおこなわれている。例えば、電解又は圧延法で得た銅箔の粗面側に硫酸銅電鍍浴を用いて樹脂状あるいは小球状の銅を電解せしめて表面積を拡大させたり物理的投錨効果を付与したりすることがおこなわれている。しかし、実装密度の高密度化に伴って回路幅の狭小化が進行している近年、このような処理では銅張り積層板作成後のエッチング加工時に基板面にステインと称される積層汚点が発生したり、微細な銅がエッチング除去されずに残留したりして、絶縁劣化を生じさせる問題がある。

【0003】そこで、特公昭60-15654号公報では、銅箔に苛酷な粗化処理をおこなうことなく、銅箔の粗面側に形成させたクロメート処理層にカップリング剤処理を施し、カップリング剤による化学的架橋によって銅箔と樹脂含浸基材の樹脂との間の接着力を改善することが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のようにカップリング剤を用いることによって、銅箔と樹脂との接着性を

ある程度までは高めることができる。しかしながら単にカップリング剤を用いるだけでは満足することができるレベルに達しているとはいえない。これは、樹脂とカップリング剤との間の結合力は強いものの、カップリング剤と銅箔との間の化学結合力が不十分であるためであると考えられる。

【0005】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、銅箔の接着性を高いレベルにまで高めることができる銅張り積層板の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る銅張り積層板の製造方法は、銅箔の表面に水酸基を付与する処理をおこない、カップリング剤を介して樹脂含浸基材と銅箔とを重ねて積層成形することを特徴とするものである。本発明にあって、金属アルコラートで処理することによって、あるいはアルカリで処理することによって、銅箔の表面に水酸基を付与することができる。

【0007】また本発明あって、カップリング剤としてシラン系カップリング剤を用いることが好ましい。以下、本発明を詳細に説明する。本発明において用いる銅箔としては、電解銅箔や圧延銅箔などのいずれでも用いることができ、特に限定されるものではない。また銅箔の厚みも任意であって限定されるものではない。そしてまずこの銅箔の片側表面あるいは両側表面に水酸基（OH基）を付与する処理をおこなう。銅箔の表面に水酸基を付与する処理としては特に限定されるものではないが、金属アルコラートで銅箔の表面を処理することによっておこなうことができる。この金属アルコラートとしてはナトリウムメチラート（ CH_3ONa ）、ナトリウムエチラート（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ）、リチウムエチラート（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$ ）等を用いることができ、これら金属アルコラートの溶液に銅箔を浸漬したり、銅箔の表面にこの溶液をスプレーしたりして処理をおこなうことができる。処理の方法としては勿論これらに限定されるものではない。

【0008】また、アルカリによって銅箔の表面を処理することによっても銅箔の表面に水酸基を付与することができる。アルカリとしては水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどを用いることができるものであり、これらのアルカリ溶液に銅箔を浸漬したり、銅箔の表面にアルカリ溶液をスプレーしたりして処理をおこなうことができる。処理の方法としては勿論これらに限定されるものではない。

【0009】さらに銅箔を加湿処理したり、水蒸気処理したりすることによっても銅箔の表面に水酸基を付与することができる。銅箔の表面に水酸基を付与するためにはこれらの方法を併用することもできるが、処理は銅箔の表面に水酸基だけを付与することを目的とするものであり、ハローイングが発生するおそれがあるために銅箔

の表面に銅の酸化被膜を形成してはならない。このような観点から水酸基だけを付与する方法として金属アルコラートで処理する方法及びアルカリで処理する方法が好ましい。

【0010】上記のように銅箔の表面に水酸基を付与する処理をおこなった後に、銅箔の表面をカップリング剤処理してカップリング剤を付着させる。カップリング剤としては、γアミノプロピルトリエトキシシラン、N-βアミノエチルγアミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγアミノプロピルトリエトキシシランなどのシラン系カップリング剤を用いるのが好ましい。カップリング剤はエタノールやイソプロピルアルコール等のアルコールに希釈して用いられるものであり、その濃度は限定されるものではないが0.1～30容量%程度が好ましい。またカップリング剤の加水分解を促進するために少量の酢酸や塩酸等の酸を添加することもできる。そして、カップリング剤による処理は、カップリング剤溶液に銅箔を浸漬したり、銅箔の表面にカップリング剤溶液をスプレーしたりして、銅箔の表面にカップリング剤を塗布することによっておこなうことができるものである。このように銅箔の表面にカップリング剤を塗布するにあたって、銅箔の表面には上記のように水酸基が付与されているために、この水酸基にカップリング剤が反応してカップリング剤と銅箔の表面との結合力を高めることができるものである。

【0011】このようにカップリング剤で処理した銅箔を自然乾燥あるいは加熱乾燥、真空乾燥等した後、この銅箔を用いて通常の工程で銅張り積層板を製造することができる。すなわちガラス布等の基材にエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネートエステル樹脂等の熱硬化性樹脂やその変性樹脂を単独であるいは複数組み合わせで含浸させると共に加熱乾燥することによって樹脂含浸基材（フリブレグ）を作成し、この樹脂含浸基材を複数枚重ねると共にこの片側あるいは両側に銅箔を重ね、これを加熱加圧して積層成形することによって、樹脂含浸基材を絶縁接着層とし表面に銅箔を積層した銅張り積層板を得ることができるものである。この銅張り積層板にあって、銅箔の表面にはカップリング剤が塗布されているために、カップリング剤による化学的架橋効果で銅箔の表面と樹脂含浸基材の樹脂との密着性を高めることができるものである。そしてこの銅張り積層板の銅箔にエッチング加工等をおこなって回路形成することによって、プリント配線板を製造することができるものである。

【0012】上記の例では、銅箔の表面に水酸基を付与する処理をおこなった後に、銅箔の表面にさらにカップリング剤を塗布して処理するようにしたが、カップリング剤による処理は樹脂含浸基材におこなうようにすることもできる。例えば、樹脂含浸基材をカップリング剤溶液に浸漬したり、樹脂含浸基材の表面にカップリング剤溶液をスプレーしたりすることにより、樹脂含浸基材の

銅箔との接着表面にカップリング剤を塗布することができ、そしてこのようにカップリング剤で処理した樹脂含浸基材と、表面に水酸基を付与する処理をした銅箔、あるいは表面に水酸基を付与する処理をした後にさらにカップリング剤で処理した銅箔を重ね、上記と同様にして積層成形することによって樹脂含浸基材を絶縁接着層とし表面に銅箔を積層した銅張り積層板を得ることができる。

【0013】また、カップリング剤を含有する樹脂による接着剤層を用いることもできる。すなわち、表面に水酸基を付与する処理をした銅箔、あるいは表面に水酸基を付与する処理をした後にさらにカップリング剤で処理した銅箔と樹脂含浸基材との間にこのカップリング剤を含有する樹脂による接着剤層を設け、これを積層成形することによって樹脂含浸基材を絶縁接着層とし表面に銅箔を積層した銅張り積層板を得ることもできる。この接着剤層は、銅箔の表面に塗布して設けたり、樹脂含浸基材の表面に塗布して設けたり、さらにフィルム状に成形して銅箔と樹脂含浸基材との間に挟んで設けたりすることができる。

【0014】さらに、カップリング剤を樹脂の固形分に対して0.01～30重量%程度含有させた樹脂ワニスに含浸乾燥して作成した樹脂含浸基材を用いることもできる。このカップリング剤を含有する樹脂含浸基材を表面に水酸基を付与する処理をした銅箔、あるいは表面に水酸基を付与する処理をした後にさらにカップリング剤で処理した銅箔と重ね、これを積層成形することによって樹脂含浸基材を絶縁接着層とし表面に銅箔を積層した銅張り積層板を得ることもできる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

（実施例1）

① 酸性硫酸銅メッキ浴を用い、チタン製の陰極面に厚み35μmで銅箔を電解させた後、これを陰極面から剥離して水洗することによって銅箔を得た。

② 次に、

CH₃ OH ……1リットル

CH₃ ONa ……3.5g

水 ……6.5cc

の組成で金属アルコラート処理浴を30℃に調製し、この処理浴に銅箔を3分間浸漬して表面処理することによって銅箔の表面に水酸基を付与した。この後に銅箔の表面を水洗し、80℃で1時間乾燥した。

③ 次に、

γアミノプロピルトリエトキシシラン ……4.0cc

イソプロピルアルコール ……1リットル

の組成でカップリング剤溶液を調製し、このカップリング剤溶液を縦型のディップ槽に入れ、②で処理した銅箔

をディッピング速度300mm/minで1分間浸漬することによってカップリング剤処理した。処理後、銅箔を1時間自然乾燥し、さらに80℃で3時間乾燥した。

④ 上記のように処理した2枚の銅箔を粗化面を内側にしてその間に厚み0.15mmのガラス布基材エポキシ

N-βアミノエチルγアミノプロピルトリメトキシシラン …40cc
イソプロピルアルコール …1リットル

の組成で調製して、実施例1と同じ条件で銅箔をカップリング剤処理し、あとは実施例1と同様にして両面銅張り積層板を得た。

10

γアミノプロピルトリエトキシシラン …40cc
イソプロピルアルコール …1リットル
0.05N-HCl水溶液 …9.6cc

の組成で調製して、実施例1と同じ条件で銅箔をカップリング剤処理し、あとは実施例1と同様にして両面銅張り積層板を得た

γアミノプロピルトリエトキシシラン …40cc
イソプロピルアルコール …1リットル
0.05N-HCl水溶液 …9.6cc

の組成で調製して、実施例1と同じ条件で銅箔をカップリング剤処理し、あとは実施例1と同様にして両面銅張り積層板を得た

20

【0019】(実施例5)

① 実施例1と同様にして銅箔を得た

② 次に、

H₂O …1リットル
NaOH …40g

の組成でアルカリ処理液を30℃に調製し、この処理液に銅箔を3分間浸漬してアルカリ処理することによって銅箔の表面に水酸基を付与した。この後に銅箔の表面を水洗し、80℃で1時間乾燥した。

30

③ 実施例1と同様にして銅箔をカップリング剤処理した

④ 実施例1と同様にして両面銅張り積層板を得た

【0020】(実施例6)

① 実施例1と同様にして銅箔を作成した

② 実施例1と同様に金属アルコラートで処理して銅箔の表面に水酸基を付与した。

③ 実施例1の③で調製したカップリング剤溶液を縦型のディッピング槽に入れ、厚み0.15mmのガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグをディッピング速度300mm/minで1分間浸漬することによってカップリング剤処理した。処理後、ガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグを1時間自然乾燥し、さらに50℃で4時間乾燥し

40

樹脂プリプレグを8枚挟み、これを170℃、40kg/cm²、120分間の条件で積層成形することによって両面銅張り積層板を得た

【0016】(実施例2) 実施例1における③の工程のカップリング剤溶液を、

…40cc
…1リットル

【0017】(実施例3) 実施例1における③の工程のカップリング剤溶液を、

…40cc
…1リットル
…9.6cc

【0018】(実施例4) 実施例1における③の工程のカップリング剤溶液を、

…40cc
…1リットル
…9.6cc

た

④ このカップリング剤処理した2枚のガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグの間にカップリング剤処理しない6枚のガラス布基材エポキシ樹脂プリプレグを挟み、これら8枚のプリプレグの両側の外側にそれぞれ②で処理した銅箔をその粗化面を内側にして重ね、あとは実施例1と同じ条件で積層成形することによって両面銅張り積層板を得た。

【0021】(比較例) 実施例1において、②の水酸基を銅箔の表面に付与する処理はおこなわずそのまま③のカップリング剤処理をし、あとは実施例1と同様にして両面銅張り積層板を得た。上記のように実施例1～6及び比較例で得られた両面銅張り積層板について、銅箔引き剥し強度と煮沸半田耐熱性の試験をおこない、結果を表1に示した。銅箔引き剥し強度の試験は、JIS規格C6481に基づいて、両面銅張り積層板を常態及び2時間煮沸処理した後、35μm銅箔とプリプレグによる絶縁接着層との間の引き剥し強度を測定することによっておこなった。煮沸半田耐熱性の試験は、両面銅張り積層板を2時間煮沸処理した後、260℃の半田浴に30秒浸漬したときの状態を評価しておこない、異常なしを「○」で、デラミネーション有りを「×」で示した。

【0022】

【表1】

	銅箔引き剥し強度 常 態 (kg/cm)	銅箔引き剥し強度 煮沸 2 時間処理 (kg/cm)	煮沸半田 耐熱性
実施例 1	1. 5 9	1. 4 3	○
実施例 2	1. 5 3	1. 4 2	○
実施例 3	1. 6 6	1. 4 8	○
実施例 4	1. 6 0	1. 4 5	○
実施例 5	1. 4 8	1. 3 8	○
実施例 6	1. 5 1	1. 4 0	○
比較例	0. 9 2	0. 8 1	×

【0023】表1にみられるように、銅箔の表面に水酸基を付与する処理をした各実施例のもものでは、銅箔引き剥し強度が高く、また煮沸半田耐熱性が良好であり、銅箔の接着性が向上していることが確認される。一方、このような処理をおこなわない比較例のものでは銅箔の接着性を十分に得ることができないものであった。

【0024】

【発明の効果】上記のように本発明は、銅箔の表面に水

酸基を付与する処理をおこない、カップリング剤を介して樹脂含浸基材と銅箔とを重ねて積層成形するようにしたので、水酸基とカップリング剤との化学結合によって銅箔の表面とカップリング剤との結合力を高めることができるものであり、カップリング剤による銅箔と樹脂含浸基材の樹脂との接着性向上の効果を高く得ることができ、銅箔と樹脂との接着性を高いレベルにまで高めることができるものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 吉光 時夫

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内